Zur Kenntnis der Platinmetalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Ludwig von Müller

aus München.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1911.

AGAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Erlangen.

K. B. Hof- u. Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1912.

270

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Geh. Hofrat Professor Dr. O. Fischer.

Dekan: Herr Professor Dr. M. Noether.

I. Über Platinebromid und Platinechlorid.

Einleitung.

Seitdem in der ersten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts Antonio de Ulloa die ersten Nachrichten über das Platin nach Europa gebracht hatte, und bald darauf Waston und Scheffer genauere Untersuchungen dieses Metalles vorgenommen haben, gibt es wohl keine Epoche in der Entwicklung der Chemie, die nicht für Platin — sei es in wissenschaftlicher Hinsicht oder sei es vom Standpunkt der Technik aus betrachtet — bedeutsame Errungenschaften brachte. Vor allem sind zwei Punkte in dieser Entwicklung von weittragender Bedeutung. Der eine davon ist die Erschließung der ausgedehnten Lagerstätten dieses Metalles im Uralgebirge, die wir vornehmlich einer von G. Rose, Humboldt und Ehrenberg dorthin unternommenen Reise zu danken haben. Der andere Punkt ist darin zu erblicken, daß es Wollaston nach langjähriger Arbeit gelungen ist, ein Verfahren zur Platinbearbeitung zu finden. Indem Wollaston die Schweißbarkeit dieses Metalles erkannte, ermöglichte er seine Verarbeitung. Und was bis zu diesem Zeitpunkt die Ursache war, diesem Stoff wenig Bedeutung zuzu-

messen, das ist es, was jetzt gerade den Wert dieses Elementes ausmacht. Sein hoher Schmelzpunkt, der die Verarbeitung zu einem technisch brauchbaren Produkt so lange unmöglich gemacht hatte, er ist es, dem das Platin seine ausgedehnte Verwendbarkeit verdankt, der die Nachfrage und somit den Wert dieses Stoffes so ungeheuer steigen ließ.

Nachdem so einerseits verhältnismäßig ergiebige Quellen für das Platin erschlossen waren und andererseits Wollaston den Weg für die Verarbeitung gefunden hatte, war der Grund geschaffen, auf dem wissenschaftliche Forschung verbunden mit der rastlos vorwärtsstrebenden Technik Fuß fassen und sich bis zu ihrem jetzigen Stande entwickeln konnte.

Auf all die Einzelheiten dieser, sich auf fast zwei Jahrhunderte erstreckenden Entwicklungsperiode einzugehen, ist hier nicht der Platz, und so sei es uns gestattet, nur in kurzen Worten die Hauptpunkte zu berühren.

Bei den genaueren Untersuchungen des Platins wurden die Platinmetalle entdeckt. So im Jahre 1803 das Palladium und Rhodium von Wollaston, 1804 das Iridium und Osmium von Tennant, 1805 das Ruthenium von Claus.

Das Atomgewicht — von Berzelius zum erstenmal bestimmt (197) — wurde von K. Seubert (194,46), von W. Halberstadt (194,57) und noch verschiedenen Anderen festgestellt. Die letzte Atomgewichtsbestimmung, von Archibald ausgeführt, ergab die heute geltende Zahl 195,2.

Nach vielen, in praktischer Hinsicht erfolglosen Versuchen von Lavoisier, Aubel und Violette, das Platin zu schmelzen, gelang dies den Amerikanern

Hare, Bishops und Roberts unter Verwendung eines Knallgasgebläses. Diese Methode wurde von Deville und Debray durch Einführung des Kalkofens für die Technik nutzbar gemacht.

Die beiden letztgenannten Forscher arbeiteten auch ein Verfahren zur Platingewinnung auf trockenem Wege unter Benützung des Kalkofens aus.

Eine Methode auf nassem Wege stammt von Döbereiner. Sie beruht im wesentlichen darauf: Die Platinerze werden in Königswasser gelöst; durch Kalkmilch werden Eisen, Kupfer, Iridium und Rhodium gefällt. Das Filtrat wird durch Eindampfen, Glühen und Waschen des Glührückstandes gereinigt.

In jüngster Zeit ist aus dem Erlanger chemischen Laboratorium eine stattliche Reihe von Arbeiten über Platin und Platinmetalle hervorgegangen. Hierzu einen kleinen Beitrag zu liefern, ist der Zweck der nachfolgenden Zeilen, die der liebenswürdigen Anregung und Förderung von seiten des Herrn Professor Dr. A. Gutbier ihre Entstehung verdanken.

A. Platinebromid.

Theoretischer Teil.

Es sind zwei Platinbromide bekannt. Das Platinobromid $PtBr_2$ und das Platinebromid $PtBr_4$.

Nach Topsoë[1]) kann das erstere dadurch erhalten werden, daß man Wasserstoffplatinbromid auf 200° erhitzt und dann mit kochendem Wasser auslaugt.

Das so erhaltene Platinobromid ist ein grünbraunes, in Wasser unlösliches, in Bromwasserstoff

[1]) N. Arch. phys. nat. 35, 58; 45, 223; J. B. 1868, 273.

sowie in Kaliumbromid ziemlich leicht lösliches Pulver. Es widersteht kurze Zeit einer Temperatur von 240°, zersetzt sich aber teilweise bei längerem Erhitzen auf 200°.

Gelegentlich der Vorarbeiten einer Untersuchung der Dampfdichte des Broms bei höherer Temperatur machten V. Meyer und H. Züblin[1]) die Beobachtung, daß das Platinebromid, welches bis dahin noch nicht dargestellt war, leicht rein zu erhalten ist, und daß es ganz unerwartete, von denen des Platinechlorids in jeder Hinsicht verschiedene Eigenschaften besitzt.

V. Meyer und H. Züblin erhielten das Platinebromid durch Erhitzen von Platinschwamm mit Brom und wässeriger Bromwasserstoffsäure auf 180° im zugeschmolzenen Rohr. Die filtrierte Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand bei 180° getrocknet. Das so erhaltene Bromid wird mit Wasser extrahiert, von einem geringen Rückstand (Platinobromid) abfiltriert, eingedampft und der Rückstand abermals bei 180° getrocknet.

Die Analysen des Platinebromids ergaben:

	Gefunden:	Berechnet:
für Platin	37,84 %	38,15 %
	37,88 %	(37,91 %)
für Brom	62,00 %	61,85 %
		(62,09 %).

Das Platinebromid bildet ein schwarz-braunes Pulver, welches nicht im geringsten zerfließlich ist, sondern bei stundenlangem Liegen an gewöhnlicher Zimmerluft seine staubig trockene Beschaffenheit bei-

[1]) Ber. **13**, 404.

behält und dabei sein Gewicht nicht ändert. In Wasser löst es sich ziemlich reichlich, viel leichter aber in Alkohol und Äther mit tiefbrauner Farbe. Diese Eigenschaften bestimmten V. Meyer und H. Züblin, diese Substanz an Stelle des vorher in Aussicht genommenen Platinobromids für die Dampfdichtebestimmung des Broms bei höherer Temperatur zu benützen.

Derselbe Grund war auch ausschlaggebend dafür, daß W. Halberstadt[1]) in seiner Arbeit über das Atomgewicht des Platins unter anderem auch das Platinebromid verwendete.

Die Darstellung desselben erfolgte im allgemeinen nach der Vorschrift von V. Meyer und H. Züblin. Bei der Einwirkung von Brom und wässeriger Bromwasserstoffsäure auf Platin entsteht Wasserstoffplatinbromid in bromwasserstoffsaurer Lösung. Diese Lösung wurde zum Vertreiben des überschüssigen Broms in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft und diese Operation — nach Auflösung des Rückstandes in Wasser — wiederholt. Der braun-rote, in Wasser leicht lösliche Niederschlag wurde nun unter fleißigem Umrühren auf 180° bis 200° solange erhitzt, bis keine Dämpfe von Bromwasserstoff mehr bemerkbar waren. Das Wasserstoffplatinbromid zersetzt sich dabei in Platinebromid und Bromwasserstoff, gleichzeitig entsteht etwas Platinobromid. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, welche unter Zurücklassung des Platinobromids das Platinebromid mit gelbroter Farbe löste. Die Lösung wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand zur Zersetzung von allenfalls unverändertem Wasserstoffplatinbromid wieder auf 180° er-

[1]) Ber. **14**, 2962.

hitzt, und diese Operation nach Auflösung des Rückstandes in Wasser, Filtrieren und Eindampfen der Lösung abermals wiederholt.

Den an anderer Stelle bereits erwähnten, von V. Meyer und H. Züblin beschriebenen Eigenschaften des Platinebromids reiht W. Halberstadt noch einige an.

Die bei 20° gesättigte wässerige Lösung enthält in 100 g nur 0,41 g desselben. In wässerigem Alkohol ist es leichter, in absolutem Alkohol und in Äther sehr leicht löslich. Die alkoholische und die ätherische Lösung zersetzen sich beim Erwärmen und scheiden Platinmohr ab. Von konzentrierter Essigsäure wird es wenig, dagegen von Bromwasserstoffsäure reichlich mit schön roter Farbe gelöst.

W. Halberstadt gelang es nicht, das Platinebromid im kristallinischen Zustande zu erhalten. Weder durch Verdunstung der wässerigen Lösung im Vakuum über Schwefelsäure, noch durch Erhitzen der wässerigen bezw. essigsauren Lösung im geschlossenen Rohr auf 200°.

W. Halberstadts Analysen des Platinebromids ergaben:

a) Glühen im Wasserstoffstrom:

	Substanz g	Platin g	Platin %
1.	0,6396	0,2422	37,867
2.	1,7596	0,6659	37,844
3.	0,9178	0,3476	37,873
4.	1,1594	0,4388	37,847
5.	1,9608	0,7420	37,842
6.	2,0865	0,7898	37,853
7.	4,0796	1,5442	37,852
8.	6,8673	2,5985	37,839
[8]	19,4706	7,3690	37,847

b) Elektrolyse:

	Substanz g	Platin g	Platin %
1.	1,2588	0,4763	37,837
2.	1,4937	0,5649	37,819
[2]	2,7525	1,0412	37,828

Experimenteller Teil.

1. Reindarstellung des Platins.

Das Platin wurde nach der von K. Seubert[1]) angegebenen Methode folgendermaßen rein erhalten.

Das zerkleinerte, nachgewiesenermaßen Iridium enthaltende Material wurde durch Kochen mit Salzsäure, Wasser, Salpetersäure, Wasser von anhängenden Verunreinigungen befreit und in einem geräumigen Kolben durch konzentriertes Königswasser unter Erwärmen gelöst; diese Arbeit nahm mehrere Tage in Anspruch.

Durch Eindampfen wurde die Platinlösung vom größten Teile der Salpetersäure befreit, mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und längere Zeit gekocht. Die alkalische Reaktion verschwand mehr und mehr unter Bildung von unterchlorigsaurem Natrium. Dieses wurde durch Zusatz von etwas Alkohol zerstört und die braune, wolkig getrübte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Es blieb ein olivengrünes Pulver, wohl vorwiegend aus Iridichlorid bestehend, ungelöst, während die abfiltrierte Lösung schön gelb rot gefärbt war. Aus derselben wurde durch Zusatz einer heißgesättigten Lösung von Ammoniumchlorid das Platin als rein gelbes Ammoniumhexachloroplatineat erhalten.

[1]) Ann. **207**, 1.

Durch Glühen im Wasserstoffstrome wurde das Salz in hellgrauen, lockeren Platinschwamm übergeführt. Dieser wurde mehrmals mit reiner, verdünnter Salzsäure ausgekocht und durch Dekantieren mit heißem destillierten Wasser ausgewaschen. Sodann wurde er in einem geräumigen Kolben aus hartem Glase mit Königswasser, das mit seinem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, übergossen. Die Auflösung, durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt, war in 12 Stunden so weit vorgeschritten, daß nur noch eine geringe Menge das Platinschwammes ungelöst blieb. Die Operation wurde nun unterbrochen, die Lösung vom Rückstande getrennt und dieser aufs neue mit verdünntem Königswasser behandelt. Die Lösung des reinen Platins wurde unter Einleiten eines trockenen Chlorstromes unter öfterem Zusatz von reiner Salzsäure wiederholt abgedampft und schließlich in wenig Wasser gelöst. Aus dieser Lösung wurde das Platin abermals durch Ammoniumchlorid ausgeschieden und das so erhaltene Chlorosalz durch Glühen im Wasserstoffstrom zu Platinschwamm reduziert.

2. Darstellung des Platinebromids.

Die Versuche wurden nach der bereits mehrfach erwähnten Vorschrift von V. Meyer und H. Züblin unter Berücksichtigung der von W. Halberstadt gemachten Modifikationen ausgeführt.

2 g Platinschwamm wurden mit 5 g Brom und ca. 20 ccm einer wässerigen Bromwasserstofflösung in ein Bombenrohr eingeschlossen und im Bombenofen 7 Stunden lang auf einer Temperatur von 180° gehalten. Da nach dem Erkalten in den Bombenröhren

nicht der geringste Überdruck war, mußten sie jedesmal abgesprengt werden. In der restlosen Lösung des Reaktionsgemisches konnte die Vollständigkeit der Umsetzung erkannt werden.

Der Inhalt wurde genau nach oben erwähnter Vorschrift filtiert, eingedampft und der Rückstand bei 180° getrocknet. Dabei zeigte sich bereits, daß die Dauer des Trocknens eine sehr große Rolle spielte. Während bei kurzem Trocknen der bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasser verbleibende Rückstand nur sehr geringfügig war, betrug dieser in Wasser unlösliche Körper bei längerem Trocknen eine recht beträchtliche Menge. So machte zum Beispiele bei einem Versuche, bei welchem die zu trocknende Substanz drei Stunden einer Temperatur von 180° ausgesetzt war, das unlösliche Produkt fast die Hälfte der ursprünglichen Substanz aus.

Nach dem Extrahieren mit Wasser wurde das Bromid filtriert, eingedampft und abermals bei 180° 3 bis 4 Stunden getrocknet.

In einen bis zur Gewichtskonstanz ausgeglühten Rose-Tiegel wurde eine bestimmte Menge [0,1—0,4 g] der auf die eben beschriebene Weise erhaltenen Substanz hineingewogen. Die Reduktion wurde durch Erhitzen des Platinebromids im Wasserstoffstrome ausgeführt, den ein mit Zink und Salzsäure beschickter Kippscher Apparat lieferte. Gleich zu Beginn des Erhitzens entwichen die schweren Bromwasserstoffdämpfe. Nach dem Erkalten hinterblieb Platinschwamm, dessen Gewicht durch nochmaliges Wiegen des Rose-Tiegels festgestellt werden konnte.

Diese Analysen ergaben:

	$PtBr_4$	Pt	%
1.	0,3486	0,1547	44,23
2.	0,2834	0,1216	42,91
3.	0,3486	0,1509	43,28
4.	0,2834	0,1221	43,08
[4]	1,2640	0,5493	43,35

Gefunden: 43,35 %. Berechnet: 37,91 %.

Somit im Mittel:

Gefunden: 43,35 %.
Berechnet: 37,91 %.

So wenig diese Resultate mit dem berechneten Wert übereinstimmen, so wenig zeigte auch die gewonnene Substanz die früher erwähnten Eigenschaften. Bereits bei ganz kurzem Stehen an gewöhnlicher Zimmerluft zog sie Wasser an und veränderte dadurch ihr Gewicht.

Die Tatsache, daß unser Produkt zu viel Platin enthielt, also beim Trocknen bei 180° einen Verlust an Brom erlitt, veranlaßte uns zu folgenden Versuchen.

Den Inhalt der Bombenröhre, die auf die nämliche Weise, wie oben erwähnt, gefüllt war, filtrierten wir, dampften ein, trockneten bei 180°, lösten in Wasser und dampften abermals ein. Anstatt aber nun diesen Rückstand gleich wieder bei 180° zu trocknen, versuchten wir dies zuerst bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und gingen erst allmählich zu höheren über.

Die hier folgenden Analysen sind nach der weiter oben angegebenen Methode ausgeführt.

So erhielten wir beim Trocknen

		$PtBr_4$	Pt	%
bei 100°:		0,1828	0,0489	26,75
bei 110°:		0,1312	0,0362	27,59
bei 120°:	1.	0,2856	0,0889	31,13
	2.	0,1453	0,0479	32,96
	[2]	0,4309	0,1368	32,05
bei 120° bis 130°:				
	1.	0,6668	0,2204	33,05
	2.	0,4578	0,1567	34,23
	3.	0,3688	0,1295	35,11
	4.	0,3120	0,1137	36,44
	5.	0,4111	0,1486	36,14
	6.	0,6885	0,2507	36,41
	7.	0,2318	0,0791	34,12
	[7]	3,1368	1,0987	35,07
bei 130° bis 140°:				
	1.	0,4751	0,1738	36,59
	2.	0,2998	0,1113	37,12
	3.	0,1515	0,0574	37,89
	[3]	0,9264	0,3425	37,20
bei 140° bis 150°:		0,2507	0,0931	37,14
bei 150° bis 175°:		$PtBr_4$	Pt	%
	1.	0,3585	0,1405	39,19
	2.	0,2100	0,0826	39,33
	3.	0,1931	0,0770	39,88
	4.	0,4937	0,1946	39,42
	5.	0,2832	0,1147	40,50
	6.	0,5372	0,2119	39,45
	7.	0,3608	0,1438	39,85
	8.	0,4480	0,1806	40,31
	[8]	2,8845	1,1457	39,74
bei 180°:		0,3742	0,1547	41,34

Da auch diese Versuchsreihen keine befriedigenden Resultate lieferten, nahmen wir das Trocknen im Bromstrome vor.

Zu diesem Zwecke benützten wir folgende Apparatur. Eine Glasröhre von ca. 12 mm lichter Weite und einem halben Meter Länge wurde in ein Asbesthäuschen eingelagert. Um die Temperatur während des Vorganges beobachten zu können, wurde ein Thermometer in geeigneter Weise an dem Asbesthäuschen angebracht. Durch die Glasröhre, in welche das Porzellanschiffchen mit der zu trocknenden Substanz eingeführt wurde, wurde mit Hilfe eines Kohlendioxydstromes Brom getrieben.

Nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° wurde der Bromstrom abgestellt und die erkaltete Substanz der Analyse unterworfen, die wie folgt ausgeführt wurde.

Wie bei den bisher ausgeführten Bestimmungen wurde auch in diesen Fällen die Analyse durch Glühen der Produkte im Wasserstoffstrome bewerkstelligt. Gleichzeitig wünschten wir aber auch den Bromgehalt der Präparate mitzubestimmen und so benutzten wir eine Apparatur, wie sie seit Jahren bei ähnlichen Untersuchungen im Erlanger Laboratorium als äußerst brauchbar erkannt worden ist.

Infolge der katalytischen Wirkung des entstehenden Platinschwammes wird das beim Erwärmen der Substanz in Freiheit gesetzte Brom im Entstehungszustande und zwar quantitativ in Bromwasserstoff übergeführt. Auf dieser Beobachtung beruht die Methode, deren wir uns bedienten.

Die Substanz wurde in ein tariertes Porzellanschiffchen gewogen und mit diesem in ein schwer

schmelzbares Glasrohr gebracht, das einerseits mit den Reinigungsapparaten für den Wasserstoff, andererseits mit zwei Volhardschen Enten verbunden war. Letztere waren mit Silbernitratlösung, die mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert wurde, gefüllt und wurden durch Umkleidung mit schwarzem Papier vor dem Tageslicht geschützt.

Wenn die Analyse beendet war, wurde der Inhalt der beiden Enten sorgfältig zusammengegossen, die Flüssigkeit mit etwas Äther versetzt und nach kräftigem Umrühren von dem Niederschlage getrennt. Das ausgefällte Silberbromid wurde durch einen Neubauer-Tiegel filtriert, bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Die Analysen ergaben:

für Platin:

	$PtBr_4$	Pt	%
1.	0,3536	0,1339	37,89
2.	0,0704	0,0266	37,79
3.	0,1803	0,0683	37,88
[3]	0,6043	0,2288	37,86.

Somit im Mittel:
Gefunden: 37,86 %.
Berechnet: 37,91 %.

für Brom:

	$PtBr_4$	Br	%
1.	0,3536	0,2180	61,67
2.	0,0704	0,0441	62,61
3.	0,1803	0,1113	61,77
[3]	0,6043	0,3734	62,02.

Somit im Mittel:
Gefunden: 62,02 %.
Berechnet: 62,09 %.

Das im Bromstrom getrocknete Produkt bildete ein schwarz-braunes Pulver, welches nicht im geringsten zerfließlich war, sondern bei stundenlangem Liegen an gewöhnlicher Zimmerluft seine staubig trockene Beschaffenheit beibehielt und dabei sein Gewicht nicht änderte. In Wasser löste es sich ziemlich leicht, viel leichter aber in Alkohol und Äther.

Es zeigte also in jeder Hinsicht die Eigenschaften des Platinebromids.

Nachdem wir so durch Trocknen im Bromstrom bei 180° Platinebromid erhalten hatten, versuchten wir abermals dasselbe Ziel auf dem von V. Meyer und H. Züblin eingeschlagenen Wege zu erreichen.

Zu diesem Zwecke wurden wieder mehrere Bombenröhren in der bereits bekannten Weise gefüllt und erhitzt. Der Inhalt derselben wurde filtriert, auf dem Wasserbade eingedampft und bei 180° getrocknet.

Nach dem Extrahieren mit Wasser wurde vom Platinobromid filtriert, eingedampft und abermals bei 180° getrocknet.

Die Analysen wurden in der oben beschriebenen Apparatur ausgeführt. Es wurde lediglich das Durchleiten von Bromdämpfen mit Hilfe des Kohlendioxydstromes unterlassen und somit also an gewöhnlicher Luft bei 180° getrocknet.

Die Analysen dieses Produktes ergaben:

a) nach halbstündigem Trocknen:

für Platin:

$PtBr_4$	Pt	%
0,1813	0,0717	39,55

Berechnet: 37,91 %

für Brom:

$PtBr_4$	Br	%
0,1813	0,1068	58,92

Berechnet: 62,09 %

b) nach einstündigem Trocknen:

für Platin:

$PtBr_4$	Pt	%
0,0725	0,0293	40,41

Berechnet: 37,91 %

für Brom:

$PtBr_4$	Br	%
0,0725	0,0430	59,28

Berechnet: 62,09 %.

Das beim Trocknen an der Luft bei 180° erhaltene Produkt bildete ein dunkles Pulver, das bereits bei ganz kurzem Liegen an der Luft Wasser aufnahm und dadurch sein Gewicht änderte.

Aus diesen Eigenschaften wie aus den obenstehenden Analysen erkennen wir, daß es sich in diesem Falle wohl um ein Gemisch von Platine- und Platinobromid handelt.

Fassen wir das Ergebnis dieser Untersuchung kurz zusammen, so finden wir folgendes:

Platinebromid konnte durch Trocknen im Bromstrome auf 180° erhalten werden. Es ist uns aber nicht gelungen, Platinebromid durch Trocknen an gewöhnlicher Luft bei 180° zu erhalten.

B. Platinechlorid.

Theoretischer Teil.

Analog den Verhältnissen bei den Platinbromiden unterscheiden wir auch zwei Platinchloride. Nämlich das Platinochlorid $PtCl_2$ und das Platinechlorid $PtCl_4$.

Platinochlorid kann erhalten werden:

1. Nach Berzelius[1]) durch Erhitzen von trockenem und gepulvertem Wasserstoffplatinchlorid in einer Porzellanschale unter öfterem Umrühren bis zur Schmelzhitze des Zinns.

2. Nach Magnus[2]). Erhitzt man nur soweit, daß ein Teil des Wasserstoffplatinchlorids unzersetzt bleibt, so löst sich der Rückstand in Wasser und das Platinchlorür scheidet sich während des Abdampfens der Flüssigkeit allmählich aus.

3. Nach Schützenberger[3]). Wenn man über Platinschwamm, der in einer Glasröhre auf 240° bis 250° erhitzt wird, so lange trockenes Chlor leitet, bis nichts mehr aufgenommen wird.

Das so erhaltene Platinochlorid ist ein braunes bis blaugrünes Pulver, nicht löslich in Wasser, löslich in Salzsäure. Es zerfällt in der Hitze in Platin und Chlor. In chemischer Hinsicht ist es vor allem seiner Additionsprodukte wegen bekannt.

Platinechlorid kristallisiert mit 5 Molekülen Kristallwasser. Nach Jörgensen[4]) kann es auf folgende Weise erhalten werden:

---

[1]) Gmelin-Kraut III, 1081.

[2]) Pogg. **14**, 239.

[3]) Ann. Chim. Phys. [4] **21**, 351; J.B. **1870**, 381.

[4]) J. prakt. Chem. [2] **16**, 345.

Man wäscht den Niederschlag, welcher durch Vermischen der Lösungen von 1 Molekül Wasserstoffplatinchlorid und 2 Molekülen Silbernitrat entsteht und die Zusammensetzung

$$PtCl_4 + 2\ AgCl$$

besitzt, mit kaltem Wasser aus und erwärmt sodann mit Wasser auf dem Wasserbade, wodurch Zersetzung in unlösliches Silberchlorid und in Platintetrachlorid erfolgt, welches in Lösung geht; aus der filtrierten Flüssigkeit, die eine rotgelbe Lösung darstellt, kristallisiert beim Verdunsten — anfangs auf dem Wasserbade, später über Schwefelsäure — das Salz aus.

Nach Engel[1]) bleibt neutrales Platintetrachlorid gelöst, wenn man zur Lösung des Wasserstoffplatinchlorids diejenige Menge Silbernitrat hinzufügt, welche zur Fällung der freien Salzsäure nötig ist, oder die Lösung mit der berechneten Menge Platinoxyd neutralisiert.

Das Platinechlorid bildet schöne, große, nicht zerfließliche Kristalle. Vier Moleküle Kristallwasser lassen sich mit Leichtigkeit abspalten, das fünfte nur bei gleichzeitiger Chlorentwicklung. Die Lösung gibt, mit Ammoniumchlorid versetzt, erst allmählich einen Niederschlag. Salzsäure verbindet sich mit Wasserstoffplatinchlorid erst bei 50° unter teilweiser Verflüssigung und Bildung des Chlorhydrates. Platintetrachlorid besitzt große Neigung, mit Salzsäure und anderen Chlorverbindungen Doppelsalze zu bilden.

Zur Darstellung von wasserfreiem Platintetrachlorid hat L. Pigeon[2]) zwei Methoden angegeben.

---

[1]) Bull. soc. chim. **50**, 100.

[2]) Compt. rend. **108**, 1009.

In einem Falle bildet es sich, wenn Platinschwamm mit Selentetrachlorid im molekularen Verhältnisse gemischt und mit Arsentrichlorid im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird; Selentetrachlorid verflüchtigt sich bei 200°, während die Zersetzung des Platintetrachlorids in Platinchlorür und Chlor erst bei ungefähr 440° beginnt.

Die zweite Methode ist folgende:

Nachdem L. Pigeon bei einer früheren Untersuchung die vollständige Beständigkeit des Platintetrachlorids selbst bei 360° in einer Chloratmosphäre festgestellt hatte, suchte er diese Arbeit der Bestimmung der Bildungswärme des Platintetrachlorids zu vervollständigen. Zu diesem Zwecke suchte er das Platintetrachlorid nach einer praktischen Weise darzustellen, wozu ihm Wasserstoffplatinchlorid als Ausgangsmaterial diente. Zu dessen Darstellung wandte L. Pigeon Ammoniumhexachloroplatineat an, welches, in Wasser suspendiert, bei 110° durch Chlor zersetzt wird. Sobald alles Ammoniak verschwunden ist, dampft man die Flüssigkeit zuerst bei gelinder Wärme, dann bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum zur Trockene, wobei man die zerfließlichen Kristalle von Wasserstoffplatinchlorid mit sechs Molekülen Kristallwasser erhält. Läßt man dieselben über Kaliumhydroxyd im luftleeren Raume bei gelinder Wärme stehen, so verlieren sie zunächst vier Moleküle Kristallwasser und verwandeln sich dann, im Chlorstrome auf 360° erhitzt, ruhig, ohne aufzuschäumen in Platintetrachlorid.

L. Pigeon charakterisiert das Platinechlorid als einen braunen, pulverigen Stoff.

Bei der Analyse fand L. Pigeon:

	Berechnet:	Gefunden:
Platin:	57,87%	57,79%
Chlor:	42,13%	41,80%

Auf Grund dieser Analyse kommt dem wasserfreien Platinechlorid die Formel $PtCl_4$ zu.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Wasserstoffplatinchlorids.

5 g des nach obenstehender Vorschrift hergestellten Platinschwammes wurden in Königswasser gelöst und zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit destillierter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Das auf diese Weise erhaltene Wasserstoffplatinchlorid enthielt noch sechs Moleküle Kristallwasser.

Darstellung des wasserfreien Platinechlorids.

Das auf obige Weise erhaltene Wasserstoffplatinchlorid kann man nach den Angaben von L. Pigeon durch Erhitzen im Chlorstrom auf 360° in wasserfreies Platinechlorid überführen.

Da nun aber das Wasserstoffplatinchlorid beim Erhitzen zuerst in seinem Kristallwasser schmilzt, sich sehr stark aufbläht und erst dann unter lebhaftem Spritzen in wasserfreies Platinechlorid übergeht, so hat es sich als zweckdienlicher erwiesen, dem Wasserstoffplatinchlorid, das, wie bereits erwähnt, mit sechs Molekülen Kristallwasser verbunden ist, vier

dieser Moleküle noch vor der eigentlichen Umwandlung zu entziehen. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß man das Wasserstoffplatinchlorid mehrere Tage bei gelinder Wärme im Exsikkator trocknet. Derselbe wird zu diesem Zwecke am besten mit Kaliumhydroxyd beschickt.

Bei eben beschriebener Behandlung resultierte ein Körper, dem die Formel

$$H_2PtCl_6 + 2\,H_2O$$

zukommt.

Durch Erhitzen dieses Körpers im Chlorstrom auf 360° konnte ohne weitere Schwierigkeiten wasserfreies Platinechlorid erhalten werden.

Die dazu verwendete Apparatur war denkbar einfach. Sie bestand im wesentlichen aus den von der Darstellung des wasserfreien Platinebromids her bekannten Stücken. Nur wurde diesmal durch die Glasröhre an Stelle des Broms ein Chlorstrom geleitet.

Nachdem die Substanzen ca. drei Stunden in diesem Trockenapparat waren, wurden sie der Analyse unterworfen.

Dieselben wurden analog den Bestimmungen des Platinebromids durch Glühen im Wasserstoffstrome ausgeführt. Platin wurde als Platinschwamm zur Wägung gebracht, Chlor, das durch den Wasserstoff bei Gegenwart des fein verteilten Platins katalytisch zu Chlorwasserstoff reduziert wurde, in mit Silbernitratlösung beschickten Volhardschen Enten als Silberchlorid quantitativ zur Abscheidung gebracht und nach der gewöhnlichen Methode weiter verarbeitet.

Die Analysen ergaben:

für Platin:

	$PtCl_4$	Pt	%
1.	0,5709	0,3307	57,92
2.	0,4166	0,2414	57,94
3.	0,2463	0,1427	57,93
[3]	1,2338	0,7148	57,93

Im Mittel ergibt sich:
Gefunden: 57,93 %.
Berechnet: 57,92 %.

für Chlor:

	$PtCl_4$	Cl	%
1.	0,5709	0,2385	41,78
2.	0,4166	0,1711	41,06
3.	0,2463	0,1031	41,89
[3]	1,2338	0,5127	41,58

Im Mittel ergibt sich:
Gefunden: 41,57 %.
Berechnet: 42,08 %.

Die Analysen mußten immer sofort nach dem Erhitzen ausgeführt werden, da das wasserfreie Platinechlorid beim Liegen an gewöhnlicher Luft Wasser aufnimmt und so sein Gewicht ändert.

So ergab eine Substanz nach mehrtägigem Liegen im Exsikkator folgende Analyse:

	Platin	Chlor
Gefunden:	54,80 %	39,54 %.
Berechnet:	57,92 %	42,08 %.

Das wasserfreie Platinechlorid erwies sich als ein braunes Pulver, das außerordentlich leicht wieder Wasser aufnahm.

Wie vorliegende Arbeit zeigt, kann man wasserfreies Platinechlorid durch Erhitzen von Wasserstoffplatinchlorid auf 360° im Chlorstrom erhalten.

II. Über die Alkalihexabromoplatineate.

Theoretischer Teil.

Im vorhergehenden Teile dieser Arbeit ist gezeigt worden, wie schwer es ist, zum Platinebromid zu gelangen. Auch die Darstellung des Wasserstoffplatinbromids ist keine leichte Aufgabe, und es sind im Erlanger Laboratorium schon manche Versuche angestellt worden, um zu dieser Verbindung zu gelangen, die, wie A. Gutbier mit F. Bauriedel gezeigt hat, prachtvoll kristallisierende, meist auch durch Schwerlöslichkeit sich auszeichnende Anlagerungsverbindungen bildet. Es dürfte sich sicher nach den Mitteilungen von A. Gutbier in vielen Fällen empfehlen, zur Charakterisierung zum Beispiel organischer Basen anstatt der Hexachloroplatineate, die entsprechenden, viel schwerer löslichen Bromosalze darzustellen und zu analysieren.

Das Wasserstoffplatinebromid wurde zuerst von Topsoë[1]) durch Erhitzen von Platin und Bromwasserstoff- und Salpetersäure und Verdunsten der mehrmals

[1]) N. Arch. ph. nat. 35, 58; J. 1868, 273.

mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure abgerauchten Lösung über Kalk gewonnen.

Wir haben in dieser Hinsicht zahlreiche Versuche angestellt, kamen aber zu der Erkenntnis, daß nur äußerst fein verteiltes, durch Fällung mit Reduktionsmitteln abgeschiedenes Platin von dem genannten Säuregemisch in befriedigender Weise — aber auch nur langsam — angegriffen wird. Platinblech, selbst wenn es noch so dünn ist und in möglichst kleine Teilchen zerschnitten wurde, kann mit den beiden vermischten Säuren tagelang digeriert werden, ohne daß vollständige Lösung eintritt. Selbst Platinmohr, jene so fein verteilte Modifikation des Platins, widersteht der Einwirkung der beiden Säuren sehr nachhaltig; bei Anwendung größerer Mengen von Platinmohr ist vollständige Lösung des gesamten Materials erst nach Tagen zu erzielen.

Eine zweite Methode zur Darstellung von Lösungen des Wasserstoffplatinebromids stammt von Einar Bielmann und A. C. Andersen[1]). Die genannten Forscher erwärmen Platin mit Brom und Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade in einem großen, mit eingesenktem Rückflußkühler versehenen Kolben und erreichen auf solche Weise Lösung von 24,2 g Platinschwamm durch 80 g 48prozentiger, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Bromwasserstoffsäure und 30 g Brom in zehn Stunden.

Die Nachprüfung zeigte, daß dieses Verfahren gut zum Ziele führt, wenn auch so vortreffliche Ausbeuten, wie sie die Entdecker der Methode angeben, nicht erhalten wurden.

---

[1]) Ber. 36, 1565.

Besonders unangenehm äußerte sich bei allen, bisher bekannt gewordenen Verfahren die relativ lange Zeitdauer, die zur vollständigen Lösung des Platins nötig war. Wir haben infolgedessen versucht, eine andere Methode der gewöhnlichen Verbindung auszuzuarbeiten.

Hier kam uns eine treffliche Entdeckung zu Hilfe, die vor einigen Jahren im Erlanger Laboratorium gemacht worden war: A. Gutbier und M. Rieß[1]) haben nämlich gefunden, daß die rotbraune Lösung von Iridichlorid beim Erwärmen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure eine prachtvoll blaue Farbe annimmt. Jeder, der diesen Farbenumschlag einmal gesehen hat, ist von der Schönheit dieser Reaktion entzückt. A. Gutbier konnte dann bei näherer Untersuchung dieses Vorganges zeigen, daß auf solch einfache Weise Übergang des Chlorids in das entsprechende Bromid stattgefunden hatte.

Es war nicht zu bezweifeln, daß diese Reaktion sich auch auf andere Platinmetalle übertragen lassen würde, und tatsächlich hat nicht nur die Untersuchung von A. Gutbier und F. Bauriedel, sondern auch die vorliegende Arbeit gezeigt, daß man mit Hilfe dieser einfachen Reaktion auch vom Wasserstoffplatinechlorid zum Wasserstoffplatinebromid kommen kann.

Das weiter unten beschriebene Verfahren ist leicht auszuführen, da Wasserstoffplatinechlorid ebenso wie konzentrierte Bromwasserstoffsäure Handelsartikel sind, und führt in mindestens der Hälfte der Zeit, als andere Methoden, zu der gewünschten Verbindung.

---

[1]) Ber. **42**, 3905.

Durch die Bemühungen A. Guthiers sind in letzter Zeit zahlreiche Hexachloroplatinoate bekannt geworden; nur die entsprechenden Alkalihexabromosalze waren noch zu untersuchen.

Wir haben nun die Alkalihexabromoplatinoate rein dargestellt und wollen sie im folgenden kurz beschreiben. Unser Wunsch, große, meßbare Kristalle darstellen zu können, hat sich leider nicht erfüllt. Die Löslichkeit der Anlagerungsverbindungen ist zu gering, als daß größere Aggregate unter normalen Verhältnissen zu erhalten gewesen wären.

Immerhin zeigte aber die kristallographische Untersuchung, die wir der Güte des Herrn Professor Dr. H. Lenk verdanken, daß diese Hexabromosalze wohlausgebildete, einander isomorphe, reguläre Oktaeder darstellen.

Sie lösen sich in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber relativ schwer auf; noch geringer ist ihre Löslichkeit in Bromwasserstoffsäure. In Alkohol sind sie unlöslich. Die Lösungen sind meist schwach, in größerer Konzentration stärker gelbrot gefärbt. Die Lösungen werden durch Hydrazinhydrat schon bei Zimmertemperatur unter Abscheidung von metallischem Platin und Entwicklung von Stickstoff entfärbt.

Die Analysen wurden nach dem oben angegebenen Verfahren — Erhitzen im Wasserstoffstrome — und hier dann Auslaugung des mit dem Alkalibromid verunreinigten Platins mittels Wasser bewerkstelligt.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Wasserstoffplatinebromid.

Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines Platin, das in Blechform von W. C. Heraeus in Hanau bezogen wurde.

Zur Darstellung von Wasserstoffplatinebromid wurde das Metall in bekannter Weise in Chlorid übergeführt und dessen Lösung von Salpetersäure vollständig befreit. Man übergießt den erkalteten Rückstand mit höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure und raucht den Überschuß des Lösungsmittels auf dem Wasserbade ab. Nach etwa sechsmaliger Wiederholung dieser Operation fügt man Brom enthaltende Bromwasserstoffsäure hinzu und behandelt damit das Reaktionsprodukt in gleicher Weise drei- bis viermal. Schließlich nimmt man den Rückstand mit mäßig verdünnter Bromwasserstoffsäure auf. Daß die so entstehende, schön dunkelkarmoisinrot gefärbte Lösung reines Wasserstoffplatinebromid enthält, läßt sich beweisen 1. dadurch, daß die filtrierte Flüssigkeit beim Eindampfen über Kalk die charakteristischen Kristalle der Verbindung $H_2PtBr_6 + 9\,H_2O$ liefert und 2. dadurch, daß auf Zusatz von Bromidlösungen direkt analysenreine Hexabromoplatineate ausgefällt werden.

Wir wählten die Konzentration der Lösungen so, daß die neu zu bildenden Verbindungen schon bei der ersten Abscheidung immer kristallinische Form besaßen. Die folgenden Angaben über Farbe, Kristallographie u. s. w. beziehen sich ausschließlich auf die umkristallisierten Präparate.

2. Ammoniumhexabromoplatineat, $(NH_4)_2PtBr_6$.

Die Anlagerungsverbindung scheidet sich bei der Vereinigung der Komponenten sogleich als dunkelbraunroter Niederschlag aus. Das Produkt kristallisiert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in kleinen, aber sehr gut ausgebildeten, tief dunkelbraunen, regulären Oktaëdern.

Die Analysen ergaben:

Substanz:	Pt:	Gefunden:	Berechnet:
0,1382 g	0,0379 g	27,42 %	27,46 %
0,2020 g	0,0553 g	27,37 %	

3. Kaliumhexabromoplatineat, K_2PtBr_6.

Fällt beim Vermischen der Komponenten sofort als braunroter Niederschlag aus und kristallisiert aus heißer, verdünnter Bromwasserstoffsäure in dunkelbraunen, regulären Oktaëdern.

Substanz:	Pt:	Gefunden:	Berechnet:
0,1890 g	0,0491 g	25,98 %	25,92 %
0,3021 g	0,0785 g	25,98 %	

4. Rubidiumhexabromoplatineat, Rb_2PtBr_6.

Scheidet sich bei der Vereinigung der Komponenten als gelbroter, feinkristallinischer Niederschlag aus, der in verdünnter Bromwasserstoffsäure recht schwer löslich ist und aus diesem Mittel in rotgelben, regulären Oktaëdern kristallisiert.

Substanz:	Pt:	Gefunden:	Berechnet:
0,1200 g	0,0275 g	22,91 %	23,08 %
0,1870 g	0,0429 g	22,94 %	

5. Caesiumhexabromoplatineat, Cs_2PtBr_6.

Die vermischten Komponenten scheiden sofort einen dunkelgelben Niederschlag aus, der, trotzdem er infolge seiner Kleinheit dem unbewaffneten Auge amorph erscheint, sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop als kristallinisch erweist. Er ist in verdünnter Bromwasserstoffsäure recht schwer löslich und kristallisiert daraus in rotgelben, regulären, aber sehr kleinen Oktaëdern.

Substanz:	Pt:	Gefunden:	Berechnet:
0,0990 g	0,0204 g	20,60 %	20,75 %
0,3289 g	0,0679 g	20,64 %	

III. Studien über Rhodium.

Einleitung.

A. Gutbier[1]) hat in einigen Abhandlungen gezeigt, daß das Hydrazinhydrat sich außerordentlich gut zur Darstellung einer großen Reihe von kolloidalen Metallösungen verwenden läßt, und hat in einer Arbeit[2]) schon speziell darauf hingewiesen, daß sich mit Hilfe dieses Reduktionsmittels auch die flüssigen Hydrosole der Platinmetalle leicht darstellen lassen.

So ist es A. Gutbier in Gemeinschaft mit G. Hofmeier[3]) mit Hilfe einer wässerigen Lösung von Gummi arabicum[4]) gelungen, sehr beständige Hydrosole der

[1]) Z. anorg. Chem. **31**, 448; **32**, 52, 91, 106, 347; **39**, 112; **42**, 177.

[2]) Z. anorg. Chem. **32**, 347.

[3]) J. prakt. Chem. [2] **71**, 452.

[4]) Z. anorg. Chem. **42**, 177.

Platinmetalle darzustellen. Bei den Versuchen, die in dieser Hinsicht mit Rhodium angestellt wurden, zeigte sich folgendes:

Versetzt man eine vollkommen reine Rhodiumchloridlösung mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat, so tritt alsbald in der Flüssigkeit, wenn sie vorher mäßig erwärmt worden ist, eine braungraue Färbung ein; bei weiter fortgesetztem Erhitzen scheiden sich jedoch schwarzgrau gefärbte Blättchen ab, und nach und nach tritt vollständige Ausscheidung des Metalles ein. Auch bei weiterer Verdünnung konnte das flüssige Hydrosol des Rhodiums nicht erhalten werden; vorübergehend mag sich wohl das Kolloid mit einer braunen Färbung bilden, aber bald nimmt die Flüssigkeit eine graue Farbe an und scheidet nach einigen Stunden das Metall quantitativ als Gel, also in unlöslicher Form ab.

P. Jannasch und O. von Mayer[1]) haben gefunden, daß man das verschiedenartige Verhalten von Gold- und Rhodiumverbindungen gegen Hydrazinsalze zur quantitativen Trennung des Goldes vom Rhodium verwenden könne. Doch fehlen bis heute noch die analytischen Belege für dieses Trennungsverfahren.

A. Gutbier und M. Rieß[2]) haben ferner Versuche über die gewichtsanalytische Bestimmung des Rhodiums ausgeführt.

Die analytische Untersuchung erstreckte sich auf zwei Klassen von Rhodiumverbindungen höherer Ordnung, und zwar haben die beiden letztgenannten Forscher von Einlagerungsverbindungen Chloropentamminrhodiumchlorid[3]), sowie das entsprechende Bromobromid

---

[1]) Ber. **38**, 2130.
[2]) Ber. **42**, 1437.
[3]) S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem. [2], **27**, 433.

und von Anlagerungsverbindungen einige von den Halogenosalzen benützt, die schon früher[1]) ausführlich beschrieben worden sind. Als Reduktionsmittel wurde Hydrazinsulfat verwendet und so mußten die Fällungen, da in sauren Lösungen Reduktion nicht eintritt, bei Gegenwart eines geringen Alkaliüberschusses bewerkstelligt werden. Die Möglichkeit, daß der fein verteilte Niederschlag Alkali absorbieren könnte, wurde durch geeignete Arbeitsweise verhindert.

A. Gutbier und M. Rieß haben zunächst die teils prächtig metallglänzenden, teils tiefschwarzen, pulverförmigen Niederschläge, die in weiter unten beschriebener Weise aus Lösungen verschiedener Konzentration erhalten wurden, untersucht und erneut gefunden, daß die Reduktion bis zu metallischem Rhodium geht.

Die sorgfältig ausgewaschenen Niederschläge wurden zentrifugiert und im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Erwärmen beim Trocknen mußte vermieden werden, da metallisches Rhodium schon bei relativ geringer Temperatur oxydiert wird.

Die Produkte wurden nun auf einen etwaigen Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt untersucht.

Wasserbestimmungen: Sämtliche Niederschläge enthielten Wasser, dessen Gehalt von 0,25 % bei den metallglänzenden Produkten bis zu 4,24 % bei den schwarzen Pulvern schwankte.

Sauerstoffbestimmungen: Alle metallglänzenden Produkte waren vollkommen frei von Sauerstoff.

---

[1]) A. Gutbier und A. Hüttlinger, Ber. 41, 210.

Von den fünf untersuchten schwarzen Produkten enthielten zwei 0,32 bezw. 0,19 % Sauerstoff.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß man zweckmäßig die Entstehung der amorphen, schwarzen Pulver vermeidet und für die Bildung der metallisch glänzenden Niederschläge sorgt. Es gelingt dies leicht, wenn man mit nicht zu stark konzentrierten Lösungen arbeitet. Dann bildet sich vorübergehend das flüssige Hydrosol des Rhodiums, das sich unter Abscheidung der gewünschten Rhodiummodifikation schnell und vollständig zersetzt.

Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, daß sich Hydrazin auch zur quantitativen Trennung des Rhodiums von den Halogenen verwenden läßt. Dies war der Anlaß zu der folgenden Arbeit.

Theoretischer Teil.

Da wir aber bei der Trennung des Metalles von den Halogenen die Gegenwart von Natron- oder Kalilauge zu vermeiden wünschten, haben wir das Hydrazinsulfat daher durch Hydrazin*hydrat* ersetzt, das, wie oben bereits erwähnt, auch Rhodiumverbindungen glatt zu Metall reduziert.

Als Analysensubstanzen wurden aus den uns zur Verfügung stehenden Rhodiumverbindungen Chloropentamminrhodiumchlorid $Rh[NH_3]_5Cl_3$ und das entsprechende Bromobromid $Rh[NH_3]_5Br_3$ ausgewählt. Beide Acidopentamminsalze stammten von Atomgewichtsmaterial her und waren somit hervorragend rein.

Da die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Einlagerungsverbindungen des Rhodiums noch nicht unter-

sucht worden war, haben wir zunächst den Verlauf der Reaktion eingehend studiert und mit Hilfe der oben erwähnten Methoden nachweisen können, daß Hydrazinhydrat aus rein wässerigen Lösungen von Chloropentamminrhodiumchlorid bezw. Bromopentamminrhodiumbromid metallisches Rhodium abscheidet.

Aus den früher angegebenen Gründen haben wir dafür gesorgt, daß sich das Metall während der Reduktion nicht als tiefschwarzes, amorphes Pulver, sondern in Form der prächtig glänzenden Metallflitter ausschied. Das läßt sich durch Arbeiten mit nicht zu stark konzentrierten Lösungen erreichen.

Experimenteller Teil.

Wir haben für die mittels Hydrazinhydrat auszuführende, gewichtsanalytische Bestimmung des Rhodiums in Acidopentamminsalzen folgende Bedingungen als zuverlässig erkannt.

S. M. Jörgensen[1]) hat nachgewiesen, daß die beiden genannten Einlagerungsverbindungen des Rhodiums in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur recht schwer löslich sind. Man übergießt daher die abgewogene Substanz mit viel heißem Wasser — für 0,1—0,2 g Chloropentamminrhodiumchlorid 150 bis 200 ccm Wasser, für das entsprechende Bromobromid der geringeren Löslichkeit wegen entsprechend mehr — und stellt das bedeckte Becherglas auf ein siedendes Wasserbad. Wenn nach kurzer Zeit vollständige Lösung eingetreten ist, wird die Flüssigkeit mit zehnprozentiger Hydrazinhydratlösung in geringem Überschusse vermischt und auf dem Wasserbade weiter erhitzt.

[1]) J. prakt. Chem. [2] **27**, 442, 464.

Bildung von kolloidalem Rhodium wird unter diesen Umständen nicht beobachtet; denn die Flüssigkeit bleibt vollständig farblos. Nach und nach perlen kleine Gasblasen vom Boden des Becherglases auf, ein Zeichen, daß die Reduktion beginnt. Die Gasentwicklung nimmt bald an Geschwindigkeit zu, und plötzlich scheidet sich, ohne daß man infolge der außerordentlich großen Geschwindigkeit, mit der sich die Reduktion vollzieht, die Bildung des Rhodiumsols, wenn auch nur vorübergehend, beobachten könnte, das Rhodium in Gestalt eines prachtvoll glänzenden Metallspiegels am Boden und an den Wandungen des Becherglases aus. Gleichzeitig tritt Geruch nach Ammoniak intensiv auf.

Der Metallspiegel legt sich an die Gefäßwände nur leicht an und löst sich bei weiter fortgesetztem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade infolge der sehr stürmisch werdenden Gasentwicklung in kleinen, metallglänzenden Flittern los, die in der Flüssigkeit umhergewirbelt werden. Langsam, wie sie eingesetzt hat, läßt die Gasentwicklung nach und hört schließlich ganz auf; die Gefäßwandungen sind dann in der Regel wieder tadellos sauber, während sich der Niederschlag am Boden des Becherglases gesammelt hat. Die über dem Rhodium stehende Flüssigkeit enthält Ammoniak, aber kein Hydrazin mehr, und geringe Mengen von zehnprozentiger Hydrazinhydratlösung, die man zur Prüfung auf quantitative Fällung hinzufügt, sind nach kurzer Zeit unter den beschriebenen Erscheinungen vollständig zersetzt.

Man erhitzt nun das Reaktionsgemisch einerseits, um etwa vorhandenes, festes Rhodiumsol zu zerstören, andererseits, um Ammoniak zu vertreiben, im bedeckten

Becherglas auf einem Asbestteller längere Zeit zum Sieden, läßt etwas erkalten und gießt dann die über dem Rhodium stehende, klare Flüssigkeit durch ein quantitatives Filter ab. Der Niederschlag wird so oft mit geringen Wassermengen, die man durch dasselbe Filter laufen läßt, ausgekocht, bis sich das Filtrat als halogenfrei erweist, dann erst vollständig auf das Filter gebracht und noch mit heißem Wasser nachgewaschen.

Man trocknet bei 105°, verascht das vom Rhodium möglichst befreite Filter im gewogenen Rose-Tiegel, gibt den Niederschlag hinzu und läßt, nachdem man kurze Zeit an der Luft geglüht hat, im sauerstofffreien Kohlendioxydstrome erkalten. Dies Verfahren wird bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

In den mit den Waschwässern vereinigten und auf ein angemessenes Volumen eingeengten Filtraten wird bei der Prüfung auf quantitative Fällung keine Abscheidung von Rhodium mehr beobachtet.

Erhalten wurden folgende Resultate:

I. Chloropentamminrhodiumchlorid.

	Substanz:	Rhodium:
1.	0,1310 g	0,0458 g
2.	0,2176 g	0,0770 g
3.	0,1741 g	0,0614 g
4.	0,1464 g	0,0514 g

$Rh[NH_3]_5Cl_3$

für Rhodium:	Gefunden:	Berechnet:
1.	34,96 %	34,95 %
2.	35,38 %	
3.	35,26 %	
4.	35,11 %	

II. Bromopentamminrhodiumbromid.

	Substanz:	Rhodium:
1.	0,1020 g	0,0246 g
2.	0,1244 g	0,0301 g

$Rh[NH_3]_5Br_3$

für Rhodium:	Gefunden:	Berechnet:
1.	24,11 %	24,05 %
2.	24,19 %	

Nachdem somit nachgewiesen war, daß sich Hydrazinhydrat für den gewünschten Zweck eignet, führten wir die Trennungsversuche so aus, daß wir das Metall in beschriebener Weise abschieden und zur Wägung brachten, aus den mit den Waschwässern vereinigten Filtraten das Halogensilber wie üblich ausfällten, auf einem Neubauer-Tiegel sammelten und bei 105° bis 110° bis zur Gewichtskonstanz trockneten.

Die folgenden Analysen zeigen, daß dieses Verfahren zufriedenstellende Resultate liefert:

I. Chloropentamminrhodiumchlorid.

Substanz:	Rhodium:	Chlorsilber:
1. 0,2063 g	0,0719 g	0,2993 g
2. 0,0787 g	0,0276 g	0,1142 g
3. 0,1478 g	0,0512 g	0,2175 g
4. 0,2569 g	0,0899 g	0,3770 g

$Rh[NH_3]_5Cl_3$

für Rhodium	Gefunden:	Berechnet:
1.	34,85 %	34,95 %
2.	35,07 %	
3.	34,65 %	
4.	34,99 %	

für Chlor:	Gefunden:	Berechnet:
	1. 35,87 %	36,13 %
	2. 35,90 %	
	3. 36,39 %	
	4. 36,28 %	

II. Bromopentamminrhodiumbromid.

Substanz:	Rhodium:	Bromsilber:
1. 0,1806 g	0,0434 g	0,2410 g
2. 0,2356 g	0,0564 g	0,3123 g
3. 0,1807 g	0,0430 g	0,2403 g
4. 0,3020 g	0,0722 g	0,4020 g

$Rh[NH_3]_5Br_3$

für Rhodium:	Gefunden:	Berechnet:
	1. 24,03 %	24,05 %
	2. 23,94 %	
	3. 23,80 %	
	4. 23,91 %	

für Brom	Gefunden:	Berechnet:
	1. 56,79 %	56,04 %
	2. 56,41 %	
	3. 56,59 %	
	4. 56,64 %	

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Gutbier für die liebenswürdige Förderung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Christian Theodor von Müller, katholischer Konfession, bin geboren am 22. September 1886 zu München als Sohn des kgl. bayerischen Staatsministers Dr. Ludwig August von Müller und seiner Gattin Marie, geb. von Burchtorff. Meine Gymnasialzeit verbrachte ich in München und zwar 1896—1899 am Wilhelmsgymnasium, am Kadettenkorps von 1899—1903 und von da an am Realgymnasium, woselbst ich im Juli 1905 das Reifezeugnis erhielt. 1905/06 leistete ich meiner Militärpflicht Genüge. Zugleich bezog ich Herbst 1905 die Maschineningenieurabteilung der Technischen Hochschule zu München. Sommersemester 1907 siedelte ich an die Universität zu München über, um mich daselbst bis zum Jahr 1908 und von da ab an der Universität zu Erlangen ausschließlich dem Studium der Chemie zu widmen.